

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 特許公報(B2)

平1-31958

⑬ Int. Cl.⁴

C 02 F 3/30
3/34

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

Z-7432-4D
A-7432-4D

⑭公告 平成1年(1989)6月28日

発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 廃水の処理方法

⑯特 願 昭57-146243

⑰公 開 昭59-36800

⑱出 願 昭57(1982)8月25日

⑲昭59(1984)2月28日

⑳発 明 者 鈴 木 隆 幸

神奈川県藤沢市藤沢4720番地
中央研究所内

荏原インフィルコ株式会社

㉑発 明 者 遠 藤 銀 朗

神奈川県藤沢市藤沢4720番地
中央研究所内

荏原インフィルコ株式会社

㉒発 明 者 松 尾 吉 高

神奈川県藤沢市藤沢4720番地
中央研究所内

荏原インフィルコ株式会社

㉓出 願 人 荏原インフィルコ株式
会社

東京都港区港南1丁目6番27号

㉔代 理 人 弁理士 高 木 正 行 外1名

審 査 官 谷 口 博

公害防止関連技術

㉕参 考 文 献 特開 昭56-144797 (JP, A)

特開 昭56-124496 (JP, A)

特開 昭57-12893 (JP, A)

1

2

㉖特許請求の範囲

1 ジチオン酸、ポリチオン酸の少なくとも一方および窒素分を含有する廃水を好氣的工程と嫌氣的工程を有する生物処理工程で処理する際に、

嫌氣的工程にイオウ、イオウ化合物の少なくとも一方と炭酸ソーダを添加し、かつpH6.0以上に保つてNO_xを生物学的に脱窒すると共に該脱窒により微生物を増殖させ、該増殖した微生物を好氣的工程で廃水と接触せしめてジチオン酸および/又はポリチオン酸を酸化することを特徴とする廃水の処理方法。

2 前記生物処理工程が前記好氣的工程、前記嫌氣的工程、再曝氣工程および沈殿工程より構成され、該沈殿工程による沈殿汚泥の一部を前記好氣的工程に返送して行われるものである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 前記好氣的工程が、生物学的硝化工程である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

4 前記嫌氣的工程が、イオウ又はイオウ化合物を廃水中に懸濁させて行われるものである特許請

求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の方法。

5 前記嫌氣的工程が、イオウ又はイオウ化合物の充填層を用いて行われるものである特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の方法。

6 前記好氣的工程がアルカリ剤として炭酸ソーダを添加して行われるものである特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項記載の方法。

7 前記イオウ化合物が、硫化ソーダ又は鉄系硫化物である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項又は第6項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明はジチオン酸、ポリチオン酸を含有する廃水を生物学的に処理する方法に関するものである。

排ガス中のSO_xの脱硫、NO_xの脱硝に際して排出される廃水には高濃度のジチオン酸、ポリチオン酸、NH₃、NO_xが含有されている。排水中のNH₃、NO_xは富栄養化の原因物質としてその除去が望まれているが、生物学的な硝化脱窒法に

よって比較的容易に除去される。しかしながら、脱窒に際してNO_xの還元剤となる有機炭素源が多量に必要であり、運転経費の大部分を占めるため憂慮されている。

一方、ジチオン酸、ポリチオン酸はCOD_{Mn}の成分となるためそれらの除去が望まれているが、とりわけジチオン酸は生物学的にも物理化学的にも難分解性のため、これまで種々の方法が鋭意検討されている。この中でイオウ交換樹脂によつてジチオン酸を濃縮し、湿式燃焼する方法が実用段階にあるが、コストが非常に高いという欠点がある。

本発明は、以上の諸欠点を合理的に解消し、廃水の脱窒と廃水中のジチオン酸及び／又はポリチオン酸の酸化分解処理を的確に行うことができる処理方法を提供することを目的とするものである。

以下、本発明を完成するに至つた経過について説明する。

本発明者らは、第1図に示す脱窒液循環方式の生物学的硝化脱窒プロセスを用いて、NH₃を多量に含有する火力発電所の脱硝脱硫廃水の窒素除去を行い、極めて良い成績を得ることができた。

第1図の方式は廃水（脱硝脱硫廃水）1中のNH₃を好氣的条件にある硝化槽2に導き、NH₃をNO_x(NO₂及び／又はNO₃)にまで酸化したのち、嫌氣的条件に保持した脱窒槽3に導き、脱窒用の還元剤9としてメタノールを添加して脱窒菌によりNO_xをN₂ガスにまで還元分解するものである。硝化槽2ではNH₃の硝化によつてpHを低下するが、硝化菌の至適pHは中性範囲にあるので、アルカリ剤8を添加して硝化槽混合液のpHは中性付近に維持される。第1図の方式では脱窒に際して遊離したアルカリ分が硝化槽2に循環され、その分硝化槽2に添加するべきアルカリ剤8が減少するように工夫されている。

この方式により処理水5のNH₃-N、NO_x-Nをそれぞれ1ppm以下（廃水1のNH₃-Nは305ppm）にすることができたが、COD_{Mn}の除去率が極めて悪く、30～35%程度の除去率しか得られなかつた。そこで廃水1の水量負荷を生物学的硝化脱窒に必要な1/5にしたり、硝化槽2の水溫、汚泥濃度を高めるなどの工夫を行つてみたがCOD_{Mn}の除去率は向上しなかつた。この理由に

ついて調査したところ、脱硝脱硫廃水に多量に含有されているジチオン酸(S₂O₃²⁻)が生物処理において全く酸化されず、これがCOD_{Mn}の除去効率の向上しない原因であることがわかつた。

処理水のCOD_{Mn}を低減するため、本発明者らは種々検討を加えた結果、脱窒槽3に添加する還元剤9としてメタノールの代りにNa₂S(硫化ソーダ)を用いることにより、脱窒槽3におけるNO_xの還元分解と、硝化槽2におけるジチオン酸の酸化が可能になることを見出した。

次にこの経過を人工廃水を用いた例について述べる。

本発明者らは、還元剤9としてメタノールの代りにNa₂Sを、Na₂Sを利用して脱窒する菌の増殖用炭素源として炭酸ソーダ(Na₂CO₃) 9'を脱窒槽3にそれぞれ添加したところ、当初はNO_xの除去率が大幅に悪化し、大量のNO_xが処理水に残留したが、経日的にNO_xの除去率が向上し、約3週間後にはメタノール添加時と同等となつた。NO_xの除去率の向上と並行してジチオン酸の酸化率も向上し、処理水のCOD_{Mn}も低減し始めた。そこで、それまで過剰に添加していたNa₂Sを、次式に示す化学量論的に必要な量を過不足なく添加するようにしたところ、Na₂Sは、嫌氣的条件にある脱窒槽3で完全に消費され、その結果返送汚泥6、循環液(脱窒液)7に随伴されて硝化槽2で酸化されることがなくなつた。



このようにNa₂Sが好氣的条件で酸化されることが完全になくとも、硝化槽2におけるジチオン酸酸化能力は実験終了後の2ヶ月まで劣化することがなかつた。第1図のフローにおいて脱窒槽3の活性汚泥は返送汚泥6、脱窒混合液の循環によつて硝化槽2へ流入することから、嫌氣的条件下でNO_xの酸素を利用してNa₂Sを酸化し増殖した微生物は、好氣的条件にある硝化槽2でジチオン酸を酸化する能力のあることがわかる。なお、第1図中4は沈殿槽、10は再ばつ気槽である。

一方、上記活性汚泥を用いて嫌氣的条件下で、Na₂Sによるジチオン酸の還元分解を試みたところ、ジチオン酸は殆ど分解されなかつた。

Na₂Sは脱窒の還元剤としては高価なので、次

5

に比較的安価な粒子状イオウを脱窒槽に充填し、脱窒混合液を循環しない第2図の装置によつて硝化、脱窒およびジチオン酸の酸化を試みたところ極めて良好な成績が得られた。

しかして本発明は、上記実験結果に基づいて完成されたものであり、ジチオン酸、ポリチオン酸の少なくとも一方および窒素分を含有する廃水を好氣的工程と嫌氣的工程を有する生物処理工程で処理する際に、嫌氣的工程にイオウ、イオウ化合物の少なくとも一方と炭酸ソーダを添加し、かつpH6.0以上に保つてNO_xを生物学的に脱窒すると共に該脱窒により微生物を増殖させ、該増殖した微生物を好氣的工程で廃水と接触せしめてジチオン酸および／又はポリチオン酸を酸化することを特徴とする廃水の処理方法である。

次に、本発明の一実施態様を2図に示す装置による実験結果に基づいて説明する。

廃水1は返送汚泥8とともに硝化槽2に流入し、NH₃はNO_xに硝化されジチオン酸およびポリチオン酸は硫酸に酸化される。硝化槽2では硝化によつて酸が生成してpHが低下するため、アルカリ剤8としてNa₂CO₃が添加されるが、その量はpHコントローラ11によつてpHが中性域になるように制御される。一方、ジチオン酸の酸化もpHは中性域が最もよいので、硝化槽2のpHを中性域に保つようにするとよい。

硝化が終了した混合物は脱窒槽3に流入し、NO_xは脱窒槽3内に充填されている還元剤9としてのイオウ粒子と増殖用炭素源としての炭酸ソーダ8'の存在下により脱窒される。イオウによる脱窒反応は化学量論的に次式で表わすことができる。



この式からわかるように脱窒に際しH₂SO₄が副生するため、脱窒槽3混合液のpHが低下する。脱窒菌の活性は硝化菌ほどpHに影響されないが、pHが5.5以下になると活性が大幅に低下するので、pHが6.0以上になるように制御する。

脱窒槽3のpHコントローラ用アルカリ剤8としてはNaOHよりもNa₂CO₃がよい。これはイオウを利用して脱窒する微生物が自栄養細菌であり、増殖に必要な炭素源として無機炭素を必要とするからである。

6

脱窒槽3内の混合液の攪拌は回転式攪拌機の如き機械攪拌で行つてもよいが、第2図に示した如く脱窒槽3気相部のガスをを用いてブロー12によるガス攪拌を採用してもよい。

還元剤9としてのイオウは固定されているよりも混合液の攪拌によつて流動化するようにした方が望ましい。また第2図の如く脱窒槽3中に特にイオウの充填区域を設けず、脱窒槽3全体にイオウ粒が分布するようにしてもよいが、この場合はイオウ粒と混合液が均一に接触するように、散気管あるいは散気板の数を多くし、攪拌ガス量を増加することが望ましい。

脱窒槽3から流出する混合液は好氣的条件にある再ばつ気槽10に流入し、嫌氣的条件において活性汚泥が溶出した有機物を酸化して処理水質を向上させ、さらに微生物フロックに付着している微細なN₂気泡を大気開放下で除去し沈殿槽4における微生物フロックの浮上を防止する。再ばつ気槽10における有機物の酸化およびN₂ガスの脱気は短時間で終了するので、混合液の滞留時間は1時間程度で充分である。再ばつ気液は沈殿槽4で固液分離され、処理水5は放流され汚泥は硝化槽2へ返送される。

上記還元剤9としてはNa₂S、イオウ粒のほかイオウの粉末、硫化鉄あるいはその粉末を用いてもよく、脱窒およびジチオン酸の酸化を同様に効果的に行うことができる。

また脱窒槽3の代りに第3図に示すように脱窒槽塔13を使用し、イオウ粒または硫化鉄粒の固定床あるいは流動床にすれば、ポンプ14の押し込み液流によつて塔内の混合液が攪拌されるので、機械攪拌あるいはガス攪拌の設備は不要となる。なお、第3図中15は循環液、16は流量調節用の弁である。

本発明の方法では脱窒工程でアルカリの生成が期待できないので、第1図のフローのような硝化槽2のアルカリ分補給のための脱窒液循環は無駄であるが、硝化槽2で高濃度のNO_xが蓄積して活性汚泥にとつて有害となる場合には、脱窒液を循環してNO_x濃度を低下させることは有効である。

次に、本発明の実施例について、脱窒の還元剤としてメタノールおよびエタノールを用いた例と比較して記載する。実施に際しては第2図のプロ

一を採用し、脱窒槽に還元剤を注入する方法と充填する方法の二通りを行つた。

第1表に処理条件を、第2表に還元剤の使用条件を、第3表に処理水の水質をそれぞれ示した。

第1表 処理条件(平均値)

廃水処理量	50ℓ/日
水温	25℃
混合液MLSS	4100~4800mg/ℓ

処理槽容積

硝化槽	20ℓ
脱窒槽	20ℓ
再ばつ気槽	4ℓ
硝化槽、脱窒槽のpH	7.0~7.2

第2表 還元剤の使用条件

実施No.	A	B	C	D	E	F	G
還元剤の種類	メタノール	エタノール	Na ₂ S	粒状イオウ	粉末イオウ※	粒状硫化鉄	粉末硫化鉄※
供給方法	注入	注入	水に溶解して注入	充填	水に懸濁して注入	充填	水に懸濁して注入
還元剤の添加量	60ml/日	50ml/日	46g/日	1000g	36g/日	5000g	200g/日

注1) 活性汚泥は下水処理場から採取したものを用い、各実施例につき10日~40日馴養したのち処理成績を示すデータを得た。

注2) ※粉末イオウ、粉末硫化鉄の直径は0.1mm以下であり、また粉末を水を懸濁するに際し陰イオン界面活性剤を添加した。

注3) 炭酸ソーダを増殖用炭素源及びpHコントロール用として添加し、pH7.0~7.2とした。

第3表 処理水質(単位mg/ℓ)

	人工廃水	処 理 水						
		A	B	C	D	E	F	G
NH ₃ -N	320	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
NO ₃ -N	35	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<12	<1.5
COD _{Mn}	51	35	36	6	7	5	9	12
S ₂ O ₄ ²⁻	280	275	277	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr

注) COD_{Mn}、S₂O₄²⁻は平均値

第2表および第3表からわかるように、従来のように還元剤としてメタノール、エタノールを用いた場合、脱窒は良好に行われているが、ジチオン酸は酸化されずCOD_{Mn}の除去率も悪かった。一方、イオウおよび硫化鉄を用いた場合には脱窒もジチオン酸の除去も良好であった。

なお、硫化鉄を用いた実施例F、GにおいてNO₃-Nが若干残留しているが、これは硫化鉄が還元剤として利用しづらいか、あるいは馴養期間(40日)が短かかったことによると思われる。

しかしながら実施例F、Gの活性汚泥は沈降性、濃縮性が他の実施例よりはるかに優れていたもので、実施例よりも高濃度のMLSSで運転することが可能であり、それによってNO₃の残留を防止できると考えられる。

また第2表に示した実施例の他のメタノールとNa₂S、メタノールと粒状イオウを還元剤として利用したところ、処理水の水質は第3表のC、D、Eとほぼ同様の結果となり、S₂O₄²⁻の除去に有効であった。

実施例A～Gにおいて硝化槽の NO_x は NO_3^- であったが、実施例E、Gの活性汚泥を用いて NO_2^- (亜硝酸)を第2表の実施例E、Gの方法で脱窒させて活性汚泥を増殖したところ、活性汚泥は NO_3^- を脱窒したときと同等のジチオン酸酸化能力を示した。また実施例E、Gの活性汚泥を用いて他のポリチオン酸例えば $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ を酸化したところ極めて容易に酸化分解されることが判明した。

上記二つの実施態様においては、好氣的工程、嫌氣的工程、再ばつ気工程及び沈殿工程をこの順序で組合わせることによって生物学的硝化脱窒素プロセスが構成されていたが、本発明方法はこれに限定されるものではない。

すなわち、イオウ又はイオウ化合物を使用して行う生物学的脱窒工程で増殖した微生物の共存下でジチオン酸等の酸化分解処理を行う好氣的生物処理工程とを有するプロセスであるならばどのようなものでもよく、脱窒プロセスとしては第1図に示すような脱窒液循環方式のほかは硝化液循環方式を採用することもできる。また、上記好氣的工程としては硝化工程単独に限らず、BODを酸化処理する工程を硝化工程の前段に設けたものを採用することもできる。

以上述べたように本発明は、嫌氣的工程にイオウあるいはイオウ化合物を存在せしめることによって、廃水の脱窒と同時にジチオン酸および他の

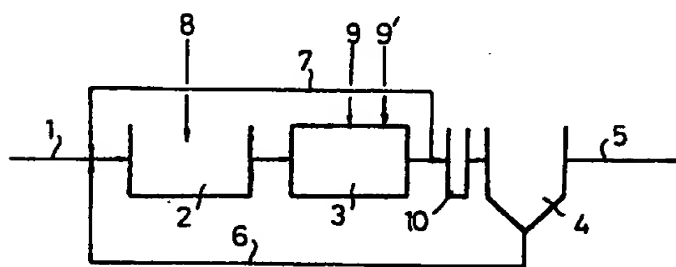
ポリチオン酸を好氣的に酸化分解する能力のある微生物を増殖し、該微生物を利用して廃水中のジチオン酸等を好氣的工程で酸化分解すると共に、前配嫌氣的工程に炭酸ソーダを添加してpH6.0以上に保つように構成したものであり、したがって、従来方法では除去困難なジチオン酸等を簡便なプロセス・装置により極めて高い除去率で除去できるうえ、これまで脱窒に多量に消費されていたメタノールなどのアルコールも不要となり、イオウ等の消費量は嫌氣的工程において NO_x を脱窒処理するに足る量であればよく著しい省エネルギー化が可能となり、炭酸ソーダを脱窒菌の活性維持及び増殖用とpH調整用に利用することができるうえ、維持管理も容易であるなど、多大の効果が得られるものである。

図面の簡単な説明

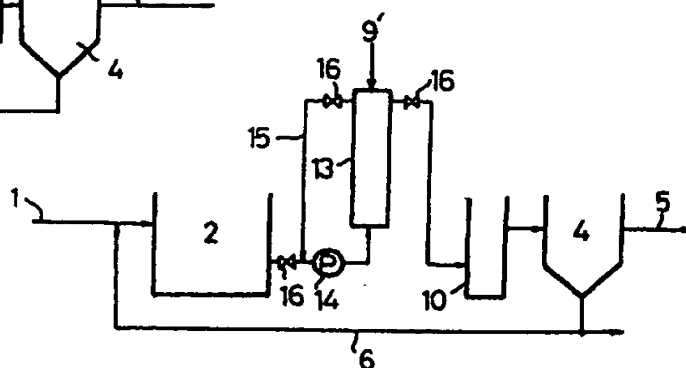
第1図は本発明の基礎実験の要領を示すフローシート、第2図及び第3図は本発明のそれぞれ異なる実施態様を示すフローシートである。

1……廃水、2……硝化槽、3……脱窒槽、4……沈殿槽、5……処理水、6……返送汚泥、7……循環液、8……アルカリ剤、9……還元剤、9'……炭酸ソーダ、10……再ばつ気槽、11……pHコントローラ、12……ブローヤ、13……脱窒塔、14……ポンプ、15……循環液、16……弁。

第1図



第3図



第 2 圖

